

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58110287 A**

(43) Date of publication of application: 30 . 06 . 83

(51) Int. Cl

**B41M 5/00**  
**D21H 5/00**  
**// D21H 3/78**

(21) Application number: **56211793**

(71) Applicant: **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**

(22) Date of filing: 24 . 12 . 81

(72) Inventor: **MIYAMOTO SHIGEHICO**  
**WATANABE YOSHINOBU**

(54) SHEET FOR RECORDING

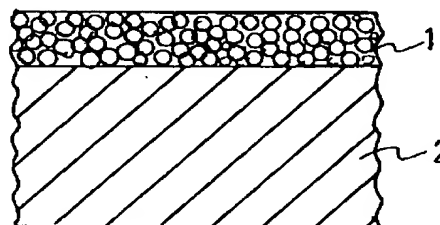
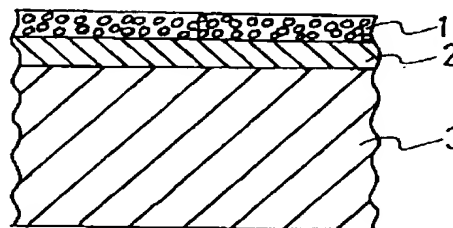
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the recording sheet, through which high density, high speed of absorption of ink and high resolution are available, by giving the layer constitution of one layer or more to an ink treating layer and forming the hole distribution curve in specified distribution in the sheet for ink jet recording.

**CONSTITUTION:** The ink absorptive receiving layers of one layer or more are formed to the surface of a supporter, such as paper or a thermoplastic synthetic resin film or the like, one peak of the hole distribution curve of the uppermost layer is positioned between at least  $0.2\mu\text{mW}10\mu\text{m}$ , and the peaks of the hole distribution curve of the whole ink receiving layer are positioned at two locations of at least  $0.2\mu\text{mW}10\mu\text{m}$  and  $0.05\mu\text{m}$  or less. When the ink receiving layer is of one layer, synthetic silica with not more than  $0.20\mu\text{m}$  mean grain size, aluminum hydroxide or the like, a substance having self-cohesive property, a hydrogel forming substance or the like is used, and the peak of  $0.2\text{W}10\mu\text{m}$  holes is obtained by aggregates. When the ink receiving layers are of two layers, a granular pigment with  $1\text{W}50\mu\text{m}$  mean grain size is formed on the uppermost layer 1 and a

pigment layer with not more than  $0.2\mu\text{m}$  grain size to the second layer 2.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—110287

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 41 M 5/00

D 21 H 5/00

// D 21 H 3/78

識別記号

庁内整理番号

6906—2H

7921—4L

7921—4L

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月30日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 記録用シート

⑮ 特 願 昭56—211793

⑯ 出 願 昭56(1981)12月24日

⑰ 発 明 者 宮本成彦

東京都葛飾区東金町一丁目4番

1号三菱製紙株式会社中央研究

所内

⑱ 発 明 者 渡辺義信

東京都葛飾区東金町一丁目4番

1号三菱製紙株式会社中央研究

所内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目4

番2号

⑳ 代 理 人 本木正也

明 細 書

1. 発明の名称

記録用シート

2. 特許請求の範囲

1. 支持体表面にインク受理層を設けてなる記録シートに於いて、該インク受理層が1層以上の層構成を有し、最上層の空孔分布曲線の1つのピークが $0.2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ にあり、かつ該インク受理層全体の空孔分布曲線のピークが少なくとも $0.2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 及び $0.05\mu\text{m}$ 以下の2ヶ所にあることを特徴とする記録用シート。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクを用いて記録する記録用シートに関するものであり、特にシート上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、インクの吸収速度が速くかつインクのにじみが少ない、多色記録に適したインクジェット記録用シートに関するものである。

近年、インクジェット記録方式は高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンとの融通性が大きい及び現像、定着が不要である等の特徴として、漢字を含む各種図形及びカラー画像等のヘッドコピー装置をはじめ、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して遜色なく、作成部数が少ない場合には通常の製版方式によるより安価なことからインクジェット記録方式を多色印刷やカラー写真印刷用の分野にまで応用する試みがなされている。

一般の印刷に使用される上質紙やコート紙及び写真印刷紙のベースとして使用される、いわゆるバライタ紙等はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録用に使用した場合、インクが長時間表面に残り、装置の一部に付着したり、取扱い者が付着したり、連続して排出されたシートが重なったりして、記録面がこすられた場合、残留インクで画像が汚れる。ま

た。高密度画像部や多色記録で同一の場所に2～4色のインクドットが重なった場合は、インクの量が多く、インクが吸収されないまま混合し、あるいは流れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録用シートとしては、濃度の高い、色調の鮮明な画像が得られ、しかもインクの吸収が早くてインクの流れ出しがないことは勿論、印面直後に触れても汚れないことに加えて、該記録用シート面上でのインクドットの横方向への拡散を抑制し、にじみのない解像度の高い画像が得られることを同時に要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原紙に表面加工用の塗料を混濁させてないインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内嵌したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭

-3-

不満足なものである。

そこでこれらの欠点を改良する方法として、特開昭55-5830号に代表されるような支持体表面にインク吸収性の塗層を設けることが考えられた。確かに表面に塗層を設けない、いわゆる上質紙タイプのインクジェット用紙よりはインク吸収性の大きい顔料塗層やインク中の着色成分を吸着するような高分子塗布層を設けたインクジェット用紙は、インクの吸収性、解像度及び色の再現性と云った点では改良された。ところがインクジェット記録用紙が改良される一方で、インクジェット記録の用途及び装置も格段の進歩を示し、より高速になり、それに伴って多量のインクをインクジェット記録用紙の同一点に供給し、かつ高速で紙送りする必要から、インク吸収量が多いばかりでなく、インクが附着した直後に見掛け上乾いた状態になる高いインク吸収速度を持ち、更に高解像度、高濃度、高インク吸収能力を持ったインクジェット記録用紙が要望されるようになった。

-5-

55-5830号には支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非膠質シリカを使った例が開示され、特開昭55-146786号には水溶性高分子塗布層を設けたインクジェット記録用紙が開示されている。更に、特開昭55-11829号では2層以上の層構成を有し、最表層のインク吸収性を1.5乃至5.5ミリメートル/分とし、第2層のインク吸収性を5.5乃至60.0ミリメートル/分とすることでインクドットの広がり、吸収速度を調整する方法が開示されている。

しかしながら、特開昭52-53012号に代表されるような技術思想は、インク吸収性のある程度犠牲にして解像度を得ようとするものであり、また特開昭53-49113号に代表されるような技術思想はインク吸収性、解像度はある程度得られるもののインクが紙層深く浸透してしまふことでインク濃度が出にくい欠点を有し、どちらも多色インクジェット記録用紙としては

-4-

本発明者らは、上に述べた高インク吸収速度を持ち、インクが附着した直後に見掛け上乾いた状態になるインクジェット記録用紙を得るには、インクが最初に接触する最表層を適度の大きさを持つ顔料粒子で構成し、該顔料粒子間の空隙によるキャピラリー効果を利用するか、同様な空隙孔径を持つ多孔性の層を設けてインクを吸収するのが最も効果的であることを見出すと同時に、高解像度、高インク吸収能力を維持するためには比表面積の大きな、即ち一次粒子径の極く小さな顔料を使って細孔容積を極めて大きくしたインク受理層を設ける必要のあることを見出した。二層構造の技術思想は、特開昭55-11829号に開示されているが、この技術は最初にインクが接触する最表層のインク吸収速度を制限することにより解像度を得て、更に内側に存在する、最表層よりインク吸収速度の大きい第2層によりインクを横方向へ広がらずに、シート内部へ深く浸透させることで必要とするインクジェット適性を得ているもので、

-6-

本発明によるインクジェット記録用紙の構造とは最表層と第2層の役割りが全く逆であり、しかも特開昭55-11829号に開示されている最表層の成では、該最表層がインク吸収速度の速段階となり、本発明によるような高インク吸収速度を得ることは困難である。

本発明者らは、上に述べた問題点を解決した、理想的なインクジェット記録用紙を得るために種々検討した結果、本発明をなすに至った。本発明は高インク吸収能力、高解像度及び高インク吸収速度を持つ、下記要件を備えたインクジェット記録用紙に関するものであり、特に多色インクジェット記録に利用価値が高い。即ち、支持体表面にインク受理層を設けてなる記録シートに於いて、該インク受理層が1層以上の層構造を有し、最上層の空孔分布曲線の1つのピークが少なくとも、 $0.2\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の間にあり、更に、該インク受理層全体の空孔分布曲線のピークが少なくとも $0.2\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 及び $0.05\mu\text{m}$ 以下の2ヶ所にある記録用シートの提供で

-7-

って構成される空隙が、空孔分布曲線の $0.2\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の間にピークとなって現われ、更に一次粒子同志が構成する空隙が、空孔分布曲線の $0.05\mu\text{m}$ 以下のところにピークになって現われる。

本発明に於いては一次粒子を構成する物質は特に限定されるものではなく、平均粒径 $0.20\mu\text{m}$ 以下の粒子形態をとるもの全てを包含する。例えば合成シリカ、水酸化アルミニウム、合成アルミナ、軽質炭酸カルシウム、酸化亜鉛及び合成有機顔料等である。これら一次粒子を凝集させて平均粒径 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の凝集粒子を得る方法に於いても下記に示すような種々の方法が考えられるがそれらに制限されるものではなく、上記要件を満たす物であればよい。

- (a) 平均粒径 $0.10\mu\text{m}$ 以下の膠質粒子はそれ自体凝集して2次、3次凝集体となり易い性質を有しているため、これらの顔料を水中に分散した場合、数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ の大きな2次、3次凝集体として分散する。これを適度

-9-

ある。

上に述べた要件を満たす記録用シートに於いては、インクの吸収速度が早く、インク附着直後に見掛け上乾いた状態になり、人体や装置の一部が触れても、残留インクで画像が汚れることはなく、しかも高解像度が得られる。その理由は明確ではないがシートの上記最表層の大きな空隙に一瞬に吸収されたインクは次の段階で、細孔容積の極めて大きな、孔径 $0.05\mu\text{m}$ 以下からなる空隙にとり込まれて行くためと推定される。

本発明の記録用シートは、紙または熱可塑性合成樹脂フィルム等の如き支持体表面に1層以上の前記空孔分布曲線を有するインク吸収性の受理層を設けた構造を有する。

支持体上に設けるインク受理層が一層で前記空孔分布曲線を有する態様では、該最表層を構成する顔料が、平均粒径 $0.20\mu\text{m}$ 以下の一次粒子をお互いに凝集し2次、3次凝集体として、その2次、3次凝集体の平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ とすることで、該凝集粒子同志の間隙によ

-8-

なシアーをかけて湿式粉碎することにより平均粒径 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の2次、3次凝集体の分散液とすることが出来る。この場合の湿式粉碎装置としては、高速度分散混和機(KDミルの如き)のような衝撃型分散機よりも、ボールミルやサンドミル(サンドグラインダーの如き)等の摩砕型の分散機で粉碎し、凝集粒子の粒径をそろえるのが望ましい。またこの場合の如くそれ自体の自己凝集性を利用する場合は湿式法によるホワイトカーボンや軽質炭酸カルシウム等が使用出来る。

- (b) 上記(a)の方法は一次粒子間の自己凝集性を利用するものであるが、一次粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ となると前記自己凝集性はあまり期待出来ず、このような場合は特開昭56-164301で本発明者らが提案したような、結合剤や接着剤を加えて乾燥し、粉碎・分散することによって平均粒径 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の2次・3次粒子とすることも可能である。この場合は、湿式法ホワイトカーボン、軽質炭酸カルシウム及び重炭

-10-

粒酸化亜鉛等が一次粒子として使用出来る。

- (b) ヒドロゲル形成物質を原料とし、該ヒドロゲルを乾燥してキセロゲルにした後、粉砕一分級して $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の平均粒径を持ったキセロゲル粉体とするか、ヒドロゲルの状態で適当な2次、3次凝集体の大きさに造粒し、乾燥することで上記平均粒径を持つキセロゲル粉体とすることも可能である。この様な目的のためにはヒドロゲル形成物質として、例えば水酸化アルミニウム、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム等がある。
- (c) 特開昭56-120508号に開示されている如き、前記ヒドロゲルあるいはキセロゲルを更に焼成して、酸化物の一次粒子間の結合を強化した、いわゆる焼結粒子として使用することも可能である。
- (d) ガラス転移温度 $40^{\circ}\text{C}$ 以上の重合体エマルジョン又は熱硬化性重合体等の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子を凝集し数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ の大きさの二次粒子として使用することも可

-11-

$100\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であるが、累積細孔容積が $0.3\text{ml/g}$ 以上、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下の細孔容積が $0.2\text{ml/g}$ 以上で全インク受理層の累積細孔容積が $0.3\text{ml/g}$ 以上になれば特に厚さは限定されることはない。

支持体上に設けるインク受理層が2層以上として前記空孔分布曲線を有する態様では、最上層の空隙孔径のピークが少なくとも $0.2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ にあることが必須要件であり、平均粒径 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の粒状顔料を層状に塗抹することで実現出来る。粒状顔料としては、支持体上に層上に設けた場合にその粒子間の空隙孔径のピークが $0.2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ になるものであれば上記平均粒径にこだわらず、いずれも使用出来る。たとえば炭酸カルシウム、カオリン(白土)、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミナ、リトボン等の無

-13-

能である。

この目的のためにはガラス転移温度 $40^{\circ}\text{C}$ 以上のポリスチレンエマルジョンまたはポリアクリル酸エマルジョン及び熱硬化性重合体として尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が使用出来る。

- (e) コロイダルシリカ、コロイダルアルミナの如き微粒物質を $1\mu\text{m}$ 以上の粒子状に成形するには、U.S.P.-3855,172号に開示されている如く、微粒物質懸濁水中で尿素-ホルマリン樹脂等を生成し、その生成条件を調節することにより、目的とする二次粒子径に造粒された微少球状粒子とすることが出来る。更にマイクロカプセルの表面に該微粒物質を吸着させることで無機質壁を持つマイクロカプセルとすることも可能である。
- (f) 前述の有機物質で造粒された微少球状粒子を更に焼成して焼結された無機質からなる粒子として使用することも可能である。

これらの場合のインク受理層の厚さは $1\mu\text{m}\sim$

-12-

機顔料及びプラスチックピグメント、マイクロカプセル等の有機性粒子が使用できる、更にガラスビーズ、ガラスマイクロバルーン、アルミナナブル、気体を封じ込めたマイクロカプセル、合成繊維及びセルロース繊維などを空隙構成材料として使用することも出来る。これらの材料によって構成された最上層は空隙孔径のピークを $0.2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ にすることが可能であり、吸収速度を極めて速くすることが出来るが、このままではインク受理層全体としてのインク受容能力に乏しい。

そこで第2層としてインク受容能力の大きな、つまり空隙孔径 $0.05\mu\text{m}$ 以下の細孔容積が $0.2\text{ml/g}$ 以上である層が必要である。空隙孔径 $0.05\mu\text{m}$ 以下の細孔容積を $0.2\text{ml/g}$ 以上持つ第2層を構成する材料としては、粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の顔料を種々の方法で塗抹し、層構造とするとか、空隙孔径 $0.05\mu\text{m}$ 以下の微細孔を多数持つフィルムとかガラス板更には粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の顔料を凝集させ、 $0.05\mu\text{m}$ 以下の空隙を

-14-

0.2 $\mu$ m以上持つようにした填料を抄込んだ紙等を利用することも可能であり、この場合には第2層をそのまま支持体として利用することも出来る。この様に最表層に空孔分布曲線のピークが0.2 $\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ mとなる層を設けその内側に隣接する第2層として空孔分布曲線のピークが0.05 $\mu$ m以下にある層を設けることにより、インク受理層全体の空孔分布曲線のピークが少なくとも0.2 $\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ m及び0.05 $\mu$ m以下の2ヶ所にある様にすることが可能である。

支持体上に設けるインク受理層が2層以上の場合、更に、前記第2層の上に設ける最上層の構成材料として、1層構成で0.2 $\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ m及び0.05 $\mu$ m以下2ヶ所以上に空孔分布曲線のピークを持つように造粒した微細な一次粒子の二次、三次凝集粒子を使用することも出来る。

この場合は0.05 $\mu$ m以下の空隙孔径を持つ細孔容積がより増加し、インク受容能力が増大するため好ましい。又、該凝集粒子と平均粒径1 $\mu$ m $\sim$ 50 $\mu$ mの通常の粒状顔料を混ぜて使うこ

-15-

充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用可能である。これら支持体の厚みについても特に制限はないが、通常10 $\mu$ m $\sim$ 300 $\mu$ mのものが多く使用される。又、該フィルムとインク受理層の接着を改善するための層があってもよい。

本発明の記録用シート表面に設けられたインク受理層の一態様は、前述した様な粒子状顔料とそれを保持する為の接着剤とから成る。接着剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメ

-17-

とも出来る。この場合は混合する顔料の粒径を適当に選択することによって最上層の空隙孔径のピークが少なくとも0.2 $\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ mにあるようにする必要がある。

本発明の記録用シートの具体例を図1及び図2に示す。図1の例では支持体上に1層からなるインク受理層が設けられている。

図2の例では支持体上に最表層及び第2層からなるインク受理層が設けられている。

本発明に用いられる支持体としては紙または熱可塑性樹脂フィルムの如きシート状物質が用いられる。その材質に特に制限はなく、適度のサイジングを施した紙やポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等のフィルムが使用出来る。これら紙には填料が含まれても、また熱可塑性樹脂フィルムは、固体顔料を含まない透明フィルムであっても、あるいは白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色フィルムであってもよい。

-16-

タクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等合成樹脂系接着剤が用いられる。これらの接着剤は顔料100部に対して2部 $\sim$ 50部、好ましくは5部 $\sim$ 30部が用いられるが顔料の結着に十分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし100部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により本発明の空孔分布曲線のピークをずらす場合もあり、あまり好ましくない。

更に必要ならば顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、着色剤等を選宜配合することは何ら差支つかえない。

-18-

本発明で支持体上に設けるインク受理層を顔料塗液等を塗抹して形成する場合には、塗工機として一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー等いづれも適用出来る。更に支持体が紙の場合には抄紙機上のサイズプレス、ゲートロール、装置などを適用することも可能である。支持体上にインク受理層を設けただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙の大きさを変え、本発明による空隙孔径の範囲をはずれる場合があるので加工程度は制限されることがある。

本発明の記録用シートのインク受理層の空隙分布曲線は  $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  及び  $0.05 \mu\text{m}$  以下の

-19-

ここで  $r$  は細孔半径、 $\alpha$  は水銀の表面張力、 $\theta$  は接触角及び  $P$  は水銀に加えられた圧力である。水銀の表面張力は  $482.536 \text{ dyne/cm}$  とし、使用接触角は  $141^\circ$  とし、絶対水銀圧力を  $1 \sim 2000 \text{ w/cm}^2$  まで変化させて測定した。空隙分布曲線測定用試料は、まず厚み  $80 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの片面表面をコロナ放電処理によって親水化した後に、処理面に、測定するインク受理層を乾燥後  $10 \text{ g/m}^2 \sim 15 \text{ g/m}^2$  になるように塗抹する。この場合、最表層及び第2層が別々の塗層となる場合は、測定用の塗層の別々のシートに塗抹して測定用試料とする。この様にして作成した試料約  $1 \text{ g}$  前後を精秤し前述のポロシメーターにより単位試料当りの累積細孔容積 ( $\text{ml/g}$ ) を測定し、これを微分して、細孔半径 ( $\text{\AA}$ ) に対する頻度としてプロットして空隙分布曲線とした。

本発明で云うインク受理層の累積細孔容積 ( $V_t \text{ ml/g}$ ) とは、前述の水銀圧入法により測定した記録用シートの水銀圧力  $2000 \text{ w/cm}^2$  まで

-21-

2ヶ所又は2ヶ所以上にピークを持つことを要件とする。

本発明で云う空隙分布曲線の測定は、MERCURY PRESSURE POROSIMETER MOD 220 (Carlo. Erba 社製) を用い、いわゆる水銀圧入法 (詳しくは、E.W. WASHBURN, Proc. Natl. Acad. Sci., 7, P. 115 (1921), H.L. RITTER, L.E. ORAKE, Ind. Eng. Chem. Anal., 17, P. 782, P. 787 (1945), L.C. DRAKE, Ind. Eng. Chem., 41, P. 780 (1949), 及び H.P. GRACE, J. Amer. Inst. Chem. Engrs., 2, P. 307 (1956) などの文献に記載されている) により求めた空隙量分布曲線 (楠野 "表面" 13 (10), P588 (1975), 小野木、山内、村上、今村、紙バ技協誌, 28, 99 (1974)) から空隙分布 (微分曲線) を計算して求めることが出来る。

水銀圧入法による細孔径の測定は細孔の断面を円形と仮定して導かれた下記の式(1)を使って計算した。

$$Pr = 2\alpha \cos \theta \dots (1)$$

-20-

の累積細孔容積 ( $V_t \text{ ml/g}$ )、別途測定した支持体のみの水銀圧力  $2000 \text{ w/cm}^2$  までの累積細孔容積 ( $V_s \text{ ml/g}$ )、インク受理層の単位面積当りの重量 ( $w \text{ g/m}^2$ )、支持体のみの単位面積当りの重量 ( $W \text{ g/m}^2$ ) を用いて、下記式で表わされる値を用いた。

#### インク受理層の

$$\text{累積細孔容積 } (V_t \text{ ml/g}) = [V_s(w+W) - V_s \cdot W] / w$$

累積細孔容積を測定する場合は支持体として高分子フィルムばかりでなく他のいかなる材質の支持体でもよく、これらは支持体上にインク受理層を設けた記録用シートそのものを測定試料とすることが出来る。支持体が高分子フィルムの場合は前述の支持体のみの累積細孔容積は通常  $0 \sim 0.02 \text{ ml/g}$  程度であり、支持体が紙の場合は、内装される填料の種類、量、叩解度、密度等によって差があるが、通常  $0.1 \sim 0.8 \text{ ml/g}$  程度であり、コート原紙の場合は、 $0.2 \sim 0.4 \text{ ml/g}$  程度である。

本発明に於いては記録用シートのインク受理

-22-

層を剝離した支持体について実測した値を支持体の累積細孔容積 ( $V_r$  ml/g) とする。

更にインク受理層の空隙孔径  $0.05 \mu\text{m}$  以下の細孔容積 ( $V_p$  ml/g) とは、記録用シートの累積細孔容積曲線の空隙孔径  $0.05 \mu\text{m}$ 、即ち本測定法では水銀圧力で  $150 \text{ kg/cm}^2$  の点までの累積細孔容積 ( $V_{0.05 \text{ ml/g}}$ ) から、次式で与えられる値を云う。

空隙孔径  $0.05 \mu\text{m}$  以下

の細孔容積 ( $V_p$  ml/g)

$$= (V_r - V_{0.05}) \cdot (w + W) / w$$

最表層の空隙分布曲線の1つのピークが  $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  にあることにより、インクの吸収性が極めて早く、見掛け上乾いた状態になる。空隙の孔径が  $10 \mu\text{m}$  以上の場合はインクの吸収性は良好であるがインクドットの真円性に欠け、一方最表層の空隙の孔径が  $0.05 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$  にピークがある場合は光の乱反射による色調の低下が起る。更に最表層又は第2層による空隙孔径  $0.05 \mu\text{m}$  以下の細孔容積が少ない場合は画像

-23-

しかもインクの吸収速度の早い、実用的に十分な価値を有する画像が得られる。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

以下に実施例中の諸インクジェット通性値の測定方法を示す。

#### (a) インク吸収速度

インクジェット用水性インクのインク滴

$0.0006 \text{ ml}$  を表面に付着させた瞬間から全部が吸収されるまでの時間を測定 (秒)。

#### (b) 解像度

インクジェット用水性インクの直径  $100 \mu\text{m}$  のインク滴を表面に付着させ、吸収された後でインク滴の印した面積を測定し真円と仮定してその直径として算出した値を用いた。

( $\mu\text{m}$ ) 直径が小さい程解像度が良好である。

#### (c) インク吸収能力

シアシ、マゼンタ、イエロー、ブラックの

-25-

の解像性が得られない。

またインク受理層の厚さは  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$  であるが、インク受理層が二層構成で形成される場合はその最表層は、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  が好ましい。最表層の厚さがあまり厚くなると画像の鮮鋭度つまり解像度が低下する。第2層の厚みは  $1.0 \mu\text{m}$  以上さらに好ましくは  $5 \mu\text{m}$  以上であるが、空隙孔径  $0.05 \mu\text{m}$  以下の細孔容積が  $0.2 \text{ ml/g}$  以上にたれば特に限定されることはない。インク受理層の  $0.05 \mu\text{m}$  以下の細孔容積が  $0.2 \text{ ml/g}$  に満たない場合は、インクの吸収能力が不十分となり、解像度、画像の鮮鋭度が損なわれる。

紙を支持体として用いた場合は支持体の空隙が  $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  にピークとなつて現われるがこれはインク受理層のピークから差し引いて考える必要がある。

本発明のシートを使用し、インクジェット方式により画像を描いた場合は、画像の色調が鮮明で解像性がよく、インクの吸収能力が大きく

-24-

4色の水性インクを用いインクジェット装置で同一面に印画した場合のインクの流れ具合をみて判定した。

#### 実施例1

粒状顔料を次の如く調成した。 $40 \text{ nm}$  の粒子径を持つコロイダルシリカ、日産化学製スノーテックス-Q L、を用い V-S-P 3,855,172 の EXAMPLE 1 に詳細に述べられている方法に従い尿素樹脂にて造粒して焙焼し平均粒径  $10 \mu\text{m}$  の球状凝集物を得た。この様にして得た粒状顔料100部に対して接着剤としてポリビニルアルコール (タラレ製 PVA117) を15部添加し固型分20%の塗布液を調製した。

この液を厚さ  $80 \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理を施した面に乾燥固型分で  $15 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥してインク受理層とし実施例1の記録シートを得た。

この記録シートについて水銀圧入法による測定及びインクジェット通性を測定した結果は表1、図3に示す。図3は実施例1の水銀圧入法

-26-



による空孔分布曲線(4)で横軸が空孔半径( $\mu\text{m}$ )を対数グラフでとり縦軸に累積細孔容積の微分(頻度)を採ったものである。点線で示されている空孔分布曲線(4)は支持体として用いた80 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムについて測定したものである。図4は実施例1の累積細孔容積を示したもので実線(4)はインク受理層の累積細孔容積、点線(4)は支持体の累積細孔容積を示す。

#### 実施例2

粒状顔料を次の様に製造した他は実施例1と全く同様にして実施例2の記録シートを得た。特開昭56-120508号の実施例1に於ける曲線2で示されるアルミナ焼成物を粉碎、分級し平均粒径30 $\mu\text{m}$ の粒状顔料とした。

この記録シートについて実施例1と全く同様に測定した結果を表1に示す。

#### 実施例3

ケイ酸のゲル化により得られるヒドロゲルをミクロンサイズのキセロゲルとした平均粒径20

-27-

して湿式粉碎し平均粒径4 $\mu\text{m}$ の二次凝集体スラリーとしてこれを粒状顔料として使用した他は実施例1と全く同様にして実施例5の記録シートとし、その測定値を表1に示す。

#### 実施例6

実施例1の粒状顔料70部、平均粒子径2 $\mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムであるエスカロン#200(三共精粉社製)30部を混合した顔料を粒状顔料として用いた他は実施例1と全く同様にして実施例6の記録シートを得て、その測定値を表1に示す。

#### 比較例1~

粒状顔料としてエスカロン#200(三共精粉社製、重質炭酸カルシウム)を使つた例を比較例1とし、以下順に、アンシレックス(ENGELHARD社製、焼成カオリン)、PC(白石工業社製、軽質炭酸カルシウム)、スノーテックス0(日産化学社製、コロイダルシリカ)、アエロジル130(日本アエロジル社製、高分散性、超微粒シリカ)、L-8801(旭ダウ社製ブラ

-29-

$\mu\text{m}$ のサイロイド620(富士デグイソン化学社製シリカゲル)を粒状顔料として使用した他は実施例1と全く同様にして実施例3の記録シートとし、その測定値を表1に示す。

#### 実施例4

湿式法により製造した超微粒酸化亜鉛(粒子半径0.10 $\mu\text{m}$ )である活性亜鉛華AZO(正同化学工業社製)100部に溶解したポリビニルアルコール(クラレ社製PVA117)3部を混合し水で50%のスラリーとしてよく練り、乾燥したブロックを粉砕、分級して平均粒径40 $\mu\text{m}$ の粒状顔料とし、該顔料を使用した他は実施例1と全く同様にして実施例4の記録シートとし、その測定値を表1に示す。

#### 実施例5

一次粒子径18 $\mu\text{m}$ の微粉シリカであるピタシール#1500(多木化学社製ホワイトカーボン)25部を75部の水に入れてアジテーターで攪拌し、25%のスラリーとした。該スラリーをガラスビーズを入れたサンドグラインダーを通

-28-

スチックピグメント平均粒子径0.4 $\mu\text{m}$ 兵庫タルク(兵庫クレー社、抄込み用タルク)を各比較例2~6とし実施例1で用いた粒状顔料に代えた他は全く同様にして比較例1~7の記録シートとした。これらのシートについて実施例1と全く同様の測定をした結果を表1に示す。

またここで使用したポリエチレンテレフタレートフィルムについて水銀圧入法で測定した支持体の2000w/dの累積細孔容積( $V_v, \text{ml/g}$ )は0.018 $\text{ml/g}$ 、フィルムの単位面積当りの重量 $W(\text{g/d})$ は106.0 $\text{g/d}$ であった。

又、図5は比較例2の空孔分布曲線(4)と累積細孔容積(点線2)を示したものである。

-30-

表 1.

項目 No	空孔分布曲線の ピーク位置		インク受理層の 累積細孔容積		インク 吸 収 速 度 sec	解像度 μm	インク 吸 収 能 力
	μm	μm	V <sub>i</sub> ml/g	V <sub>r</sub> ml/g			
実施例 1	0.9	0.01	0.502	0.307	0.5>	190	良
2	3.5	0.02	0.639	0.589	0.5>	205	優
3	1.0	0.005	1.123	0.452	0.5>	192	優
4	4.0	0.008	0.158	0.242	0.5>	209	良
5	0.3	0.03	1.091	0.815	0.5>	202	優
6	0.9	0.01	0.492	0.300	0.5>	203	良
比較例 1	0.9	—	0.147	0.089	0.5>	340	不良
2	0.15	—	0.671	0.129	1.2	280	良
3	0.2	—	0.494	0.105	0.5>	310	不良
4	—	0.01	0.536	0.321	1.52	212	良
5	—	0.02	0.988	0.756	1.30	208	優
6	—	0.07	0.389	0.177	0.8	315	不良
7	0.7	—	0.122	0.071	0.6	350	不良

-31-

フィルムのコロナ処理面に乾燥固型分 7 g/d になるように塗抹した。この塗抹層を第 2 層として、その上に最上層として下記各種粒状顔料 100 部に対してポリビニルアルコール（クラレ社製 PVA117）を 15 部添加した液を塗抹し記録用シートとした。

平均粒径 2 μm の重質炭酸カルシウム（三共精粉社製エスカロン 200）を粒状顔料として使用したものを実施例 7 とし、以下順に兵庫タルク（兵庫クレー社製平均粒径 7 μm）、ゼオレックス 178（平均粒径 1 μm のポリステレン球状顔料、サイロイド 620（富士デヴィソン社製、シリカダグ平均二次粒子径 20 μm）、及び実施例 1 で使用したと同じ造粒顔料（一次粒子径 40 μm、球状緩集物平均粒径 10 μm）を各々最表層用顔料として使用して作成した記録シートを各々実施例 8～12 とした。これら実施例 7～12 の記録シートについて水銀圧入法により測定したデータ及びインクジェット通性を測定したデータを表 2 に示す。

-33-

表 1 から明らかなように空孔分布曲線のピークが 2 ケ所にあるものはインク吸収速度、解像度、インク吸収能力のインクジェット通性の全てに於いて良好であるがピークが 1 ケ所のものは、その空隙孔径が大きいものはインク吸収速度は早いが解像性、インク吸収能力に劣り、ピークが孔径の小さい方に 1 ケ所あるものは解像度に優れるがインク吸収速度が遅く更に中間に孔径のピークがあるものは、それぞれ能力が中途半端になり記録用シートとしては、欠点があることが解る。

## 実施例 7～12

従式法による微粉シリカ（多木化学社製ピタシール 1600（一次粒子平均粒径 20 μm）を KD ミルにより 30 分間攪拌して二次緩集粒子径が 0.1 μm 以下の 25% 濃度のスラリーを得た。このスラリーに接着剤としてポリビニルアルコール（クラレ社製 PVA110）を溶解してシリカ 100 部に対し固型分で 15 部になるように調液し、厚さ 80 μm のポリエチレンテレフタレート

-32-

## 比較例 8～13

実施例 7～12 で使用した顔料の第 2 層と最上層の構成を全く逆にしたものを作成して比較例 8～13 とした。これらについて実施例と全く同様にして測定した値を表 2 に示す。

実施例 7～12 に於ける最上層のピーク位置測定は明細書の中で述べた如く、第 2 層を設けないフィルム表面に最上層用の液を固型分 10 g/d になるように塗布したものを最上層の空孔分布曲線測定用試料とし、第 2 層の空孔分布曲線測定用には最上層を設ける前の第 2 層のみを塗布した試料を用いた。

-34-

表 2

項目 No.	空孔分布曲線の ピーク位置			インク受理層の 累積細孔容積		インク 吸 収 速 度 sec	解 像 度 μm	インク 吸 収 能 力
	最上層の ピーク		第2層 のピーク	V <sub>i</sub> ml/g	V <sub>r</sub> ml/g			
	μm	μm						
実施例 7	0.9	—	0.018	0.671	0.451	0.5>	219	良
“ 8	0.7	—	“	0.622	0.453	0.5>	225	良
“ 9	0.2	0.025	“	0.892	0.554	0.5>	211	優
“ 10	0.2	—	“	0.718	0.516	0.5>	209	優
“ 11	1.0	0.005	“	1.133	0.636	0.5>	195	優
“ 12	0.9	0.01	“	0.802	0.560	0.5>	192	優
比較例 8	実施例7の最上層と 第2層が逆			0.668	0.447	8.8	203	良
“ 9	“ 8	“	“	0.801	0.450	7.3	210	良
“ 10	“ 9	“	“	0.799	0.515	13.2	202	優
“ 11	“ 10	“	“	0.686	0.502	9.8	200	良
“ 12	“ 11	“	“	1.130	0.629	15.0	190	優
“ 13	“ 12	“	“	0.813	0.555	6.3	191	優

-35-

この記録用紙そのまま及び塗層面をセロハンテープで剥離した支持体のみの2種類について水銀圧入法による累積細孔容積を測定した。更に同じ塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルム(単位面積当りの重量106.0g/㎡)の表面に13g/㎡になるように塗布し空孔分布曲線を測定する試料とした。

これらの測定結果を表3、図6に示す。図6に於いて実線は本実施例13による記録用紙の空孔分布曲線、点線はフィルムに塗布した試料の空孔分布曲線、そして破線は塗層を剥離して測定したコート原紙の空孔分布曲線である。

## 比較例 14

粒状顔料としてアート紙やコート紙で使われるカオリン、ウルトラホワイト90(エンゲルハート社製、平均粒径 $\mu\text{m}$ )、100部に酸化澱粉10部を加え濃度40%の塗布液を調成した。

この液を実施例13で用いたと同じコート原紙に20g/㎡になるように塗布し、実施例13

-37-

表2から明らかなごとく、実施例と比較例は空孔分布曲線のピーク位置、インク受理層の累積細孔容積 $V_i$ 、 $V_r$ 、共に各々ほぼ同じ値を示しているが(例えば実施例7と比較例8)、最上層のピークが0.2~10 $\mu\text{m}$ の範囲に1つもないものはインク吸収速度が極端に遅くなっている。つまり比較例に於いては最上層のピークが0.018 $\mu\text{m}$ に1つありこの層がインク吸収速度の律速段階となっていることが解る。

## 実施例 13

粒状顔料としてシリカゾルを一定の大きさの凝集粒子にして乾燥したキセログル、(サイロイド404、富士デグイソン社製、二次凝集粒子径10 $\mu\text{m}$ )100部に接着剤としてポリビニルアルコール(クラレ社製PVA117)40部を加え濃度22%の塗布液を調成した。この液を坪量63g/㎡のコート原紙に片面に乾燥固型分16g/㎡になるように塗布しニップ圧120kg/㎡でスーパーカレンダー通しを行い実施例13の記録用紙を得た。

-36-

と全く同様に仕上げて比較例14の記録用紙を得た。別に実施例13で用いたと同じフィルムに13g/㎡になるように塗布し空孔分布曲線を測定する試料とした。

実施例13と同じ測定をした結果を表3、図7に示す。

図7に於いて実線は比較例14による記録用紙の空孔分布曲線、点線はフィルムに塗布した試料の空孔分布曲線、そして破線は塗層を剥離して測定したコート原紙の空孔分布曲線である。

表 3

項目 No.	インク受理層の 空孔分布曲線 のピーク位置		インク受理層の 累積細孔容積		インク 吸 取 速 度 sec	解像度 μm	インク 吸 収 能 力
	μm	μm	V <sub>i</sub>	V <sub>r</sub>			
			ml/g	ml/g			
実施例13	0.8	0.009	1.103	0.450	0.5>	196	優
比較例14	0.15	—	0.210	0.156	28.0	285	不良

-38-

表3から明らかな如く、本発明の構成要素を満たしている実施例13はインクジェット適性良好であるが構成要素を満たしていない比較例14はインクジェット適性のどれもが悪いことは明らかである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1 支持体上に1層からなるインク受理層を設けた記録用シートの断面図

図2 支持体上に最表層及び第2層からなるインク受理層を設けた記録用シートの断面図

図3 空孔半径に対する傾度を示す空孔分布曲線

- 1…本発明によるインク受理層
- 2…支持体のみの場合

図4 空孔半径に対する累積細孔容積の例

- 1…本発明によるインク受理層
- 2…支持体のみ

図5 空孔半径に対する傾度及び累積細孔容積の例

- 1…本発明以外のインク受理層の傾度
- 2…本発明以外のインク受理層の累積細孔容積

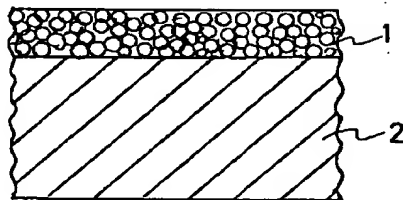
図6 支持体が紙の場合の本発明による記録シートの空孔分布曲線

- 1…インク受理層と支持体を含む
- 2…インク受理層のみ
- 3…支持体のみ

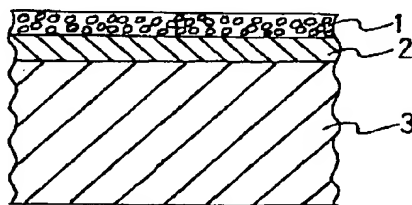
図7 支持体が紙の場合の本発明以外の記録シートの空孔分布曲線

- 1…インク受理層と支持体を含む
- 2…インク受理層のみ
- 3…支持体のみ

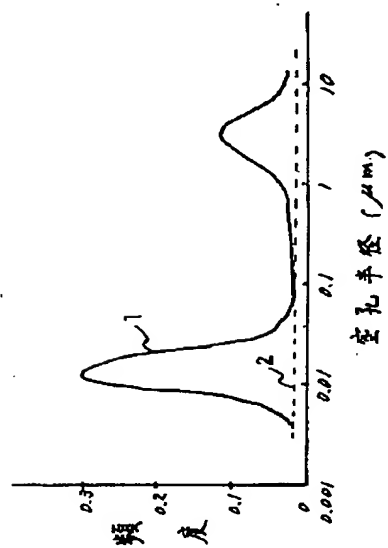
第1図



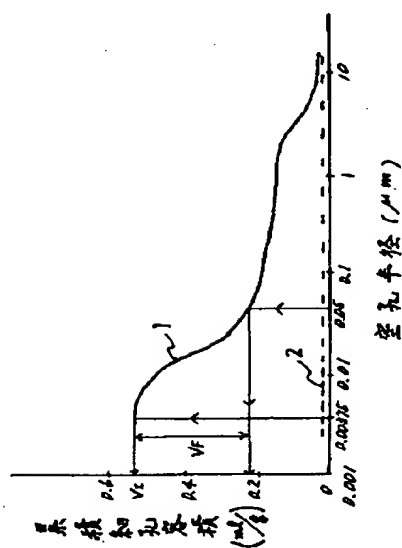
第2図



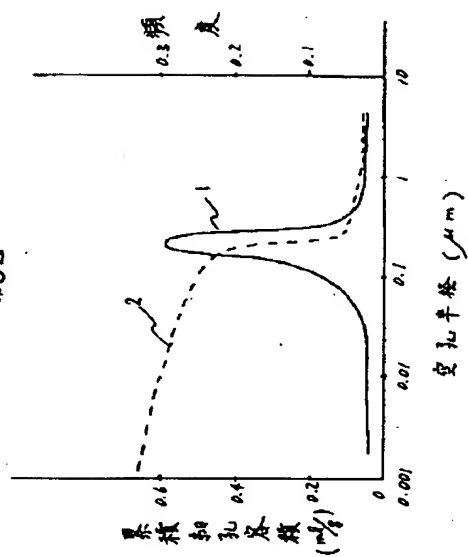
第3図



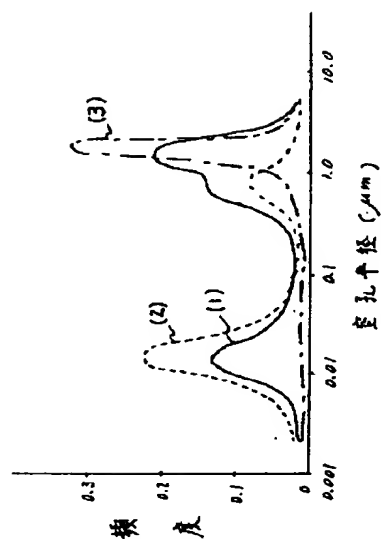
第4図



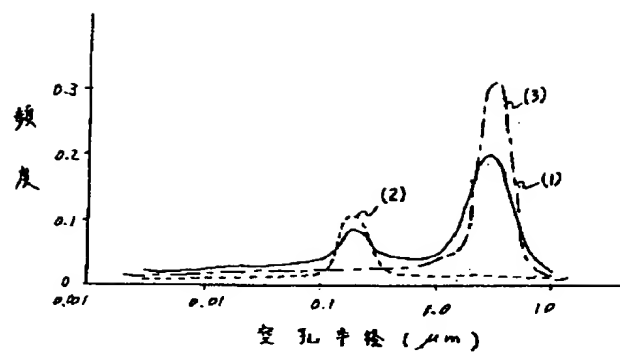
第5図



第6図



第7圖



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 211793 号(特開 昭 58-110287 号, 昭和 58 年 6 月 30 日 発行 公開特許公報 58-1103 号掲載)につ いては特許法第17条の2の規定による補正があっ たので下記のとおり掲載する。 2 ( 1 )

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
B41H 5/00		7381-2H
D21H 5/00		7921-4L
// D21H 3/78		7921-4L

手 続 補 正 書(自発)

昭和59年7月25日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示  
昭和56年 特 許 願第 211793 号

2. 発 明 の 名 称  
記録用シート

3. 補正をする者  
事件との関係 特 許 出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号  
名 称 (598) 三菱製紙株式会社

4. 代 理 人  
住 所 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号  
三菱製紙株式会社内  
電話 (213) 3641

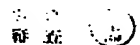
氏 名 本 木 正 也

5. 補正命令の日付  
(昭和 年 月 日)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象  
明細書 の 発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容



①) 3頁、12行

「画像が得られることを同時に要求される。」

→

「画像の得られることが同時に要求される。」

②) 10頁、6行

「ボールミル」→「ボールミル」

③) 20頁、3～4行

「MERCURY PRESSVER」→

「MERCURY PRESSUER」

④) 26頁、7行

「V・S・P 385&172」→

「USP 385&172号」